

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-154521

(43)Date of publication of application : 09.06.1998

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 4/86

H01M 8/10

(21)Application number : 09-243802

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 09.09.1997

(72)Inventor : FUKUOKA HIROKO  
UCHIDA MAKOTO  
SUGAWARA YASUSHI  
EDA NOBUO

(30)Priority

Priority number : 08251084

Priority date : 24.09.1996

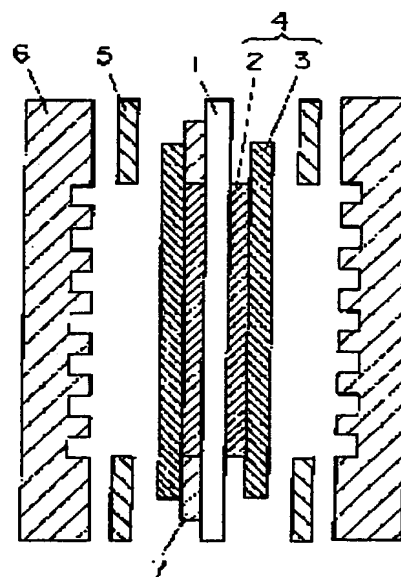
Priority country : JP

## (54) SOLID HIGH POLYMER TYPE FUEL CELL

(57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To prevent damage of an ion exchange membrane, and improve sealing performance of a fuel cell by setting a thickness of the ion exchange membrane to a specific thickness, making the area of a catalyst layer smaller than a diffusive layer in a gas diffusive electrode, making a peripheral part of the catalyst layer exist on the inside of the diffusive layer, and providing a an architrave-shaped protective film at least on one surface side in the ion exchange membrane.

**SOLUTION:** The area of a catalyst layer 2 is made smaller than the area of a diffusive layer 3. A fuel cell comprises an ion exchange membrane 1 having a gas diffusive electrode 4 where a peripheral edge part of the catalyst layer 2 exists on the inside of a peripheral edge part of the diffusive layer 3 and an architrave-shaped reinforcing film 7 where a window frame coincident with a shape of the catalyst layer 2 is arranged, at least one both sides of one. By such a constitution, an edge part of the electrode diffusive layer 3 can be made to coincide with a part where the reinforcing film 7 exists without reducing the contact area of the reinforcing film 7 and the ion exchange membrane 1 whose thickness is not more than 50 micron.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

15.03.2004

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-154521

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月9日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

H 0 1 M 8/02

H 0 1 M 8/02

E

S

4/86

4/86

M

8/10

8/10

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平9-243802

(22) 出願日 平成9年(1997) 9月9日

(31) 優先権主張番号 特願平8-251084

(32) 優先日 平8(1996) 9月24日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 福岡 裕子

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 内田 誠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(72) 発明者 菅原 靖

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)

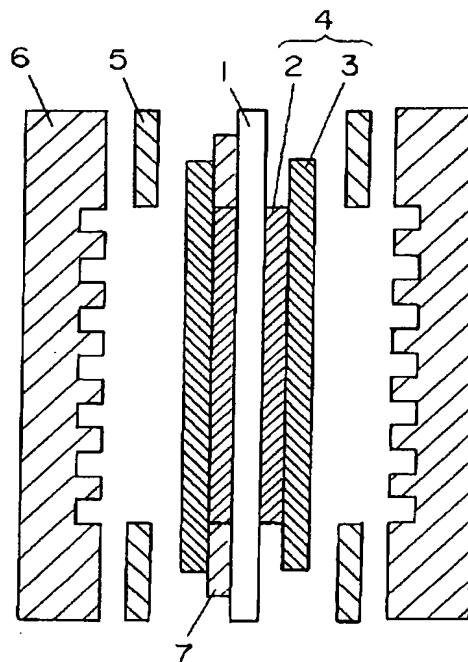
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 膜厚の薄いイオン交換膜を用いてもイオン交換膜の破損が無く、また水素利用率を低下させず無加湿で作動する固体高分子型燃料電池を実現する。

【解決手段】 イオン交換膜の膜厚を50  $\mu$ m以下で、触媒層の面積を拡散層より小さくした電極と、触媒層と同一の形状の窓枠を設けた補強膜を少なくとも片面に有するイオン交換膜とを用いることにより、無加湿で作動しかつイオン交換膜の破損のない固体高分子型燃料電池が得られる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 イオン交換膜と前記イオン交換膜の両面に設けた触媒層と拡散層から成るガス拡散電極を備えた固体高分子型燃料電池において、触媒層の周縁部は拡散層の周縁部の内側にあり、かつイオン交換膜は厚みが50 $\mu$ m以下であり、イオン交換膜は触媒層の形状と一致する窓を開けた額縁状の補強膜を少なくとも一方の面側に有する固体高分子型燃料電池。

【請求項2】 正極に酸化剤ガス、負極に燃料ガスを無加湿で供給する請求項1記載の固体高分子型燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、固体高分子型燃料電池に関するものであり、特に固体高分子型燃料電池のイオン交換膜に関するものである。

【0002】

【従来の技術】固体高分子型燃料電池（以降、PEFCと記す）は電解質に固体高分子電解質であるイオン交換膜を、電極触媒として貴金属触媒を用いている。

【0003】PEFCでは水素を燃料とした場合、負極では（化1）の反応が起こる。

【0004】

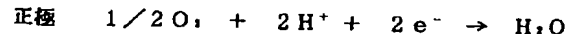
【化1】



【0005】また、酸素を酸化剤とした場合、正極では（化2）の反応が起こり、水が生成される。

【0006】

【化2】



【0007】イオン交換膜はある一定以上の含水率でなければイオン伝導性を示さず、（化1）および（化2）の反応が起こらない。またイオン導電性を示しても含水率が低ければイオン交換膜の抵抗は大きくなり、IR損により出力が減少する。そのためPEFCではイオン交換膜を十分に含水させるために燃料ガスと酸化剤ガスを加湿して供給する。加湿に用いられる水は膜や触媒の汚染を防ぐために、有機物や塩素イオン、金属イオンなど不純物を含有せず、伝導度が $10^{-2}$  S/cm以下の純水でなければならない。加湿水はPEFCの作動と共に消費されるので補給が必要となる。この純水の補給を省くために、反応ガスを循環させて水を回収するシステム

（米国特許No. 5,200,278）があるが、不純物の混入を防ぐためにイオン交換樹脂のフィルターを設けるなどシステムが複雑になる。

【0008】PEFCの小型民生用電源への応用には、より単純なシステムとするために反応ガスの無加湿化が望ましい。しかし単に反応ガスを無加湿化するだけではイオン交換膜が十分に加湿されず抵抗が大きくなり、特性が低下する。この問題を解決するためにイオン交換膜中に貴金属と金属酸化微粒子を含有させてクロスオーバ

ーする水素と酸素をイオン交換膜中で直接反応させて生成した水でイオン交換膜を加湿させている（特開平7-90111号公報）。このときイオン交換膜の厚みは30~200 $\mu$ m、好ましくは50~100 $\mu$ mとしている。

【0009】しかしながら、イオン交換膜の膜厚が50 $\mu$ m程度に薄くなると反応ガスがイオン交換膜を通り抜けるクロスオーバーが起こり、電圧が低下する。図3は従来の固体高分子型燃料電池の断面図である。イオン交換膜1の両面に触媒層2と拡散層3からなる電極4が配置され、電極4の外周部にガスケット5が配置され、これらをセパレータ6が挟持し単電池を構成している。電極4とガスケット5との間にはイオン交換膜1を支持するものがない。そのためイオン交換膜の膜厚が薄いと以下のような不具合が生じた。電池の組立の際にイオン交換膜に機械的ストレスがかかりイオン交換膜が破損することがあった。また作動時には膜-電極接合体の含水率の変化や乾燥によって電極の周囲部分のイオン交換膜の膨張・収縮が起こる。この寸法変化でイオン交換膜にストレスがかかり、破損することがあった。さらには燃料ガスと酸化剤ガスの圧力差によってイオン交換膜が破れることがあった。また電極とイオン交換膜をホットプレスで接合する際に電極の拡散層のエッジでイオン交換膜が損傷することがあった。前述したようにイオン交換膜が破損すると燃料ガスと酸化剤ガスが混合し触媒上で燃焼したりするなど安全性に重大な問題が生じる。

【0010】そこで、膜の破損を防ぐために以下のような改良がなされてきた。電極の周縁部と電極の配置されないイオン交換膜の外縁部とを被覆し、かつガスシール部分と重なるようにガス不透過性の補強膜を配置する（特開平5-242897号公報）、膜-電極接合体の電極の表面周囲に重なるように液状あるいはシート状のシール材を用いてシール材と共に一体化させる（特開平8-45517号公報）、膜-電極接合体に平板状の補強部材をシーラントを用いて接合する（特開平7-65847号公報）、イオン交換膜の周縁部に密着されかつ電極に重なりをもつ額縁状のシートの保護膜を少なくともイオン交換膜の一方の面側に備える（特開平5-21077号公報、5-174845号公報）、イオン交換容量（以降E.W.と記す）の小さいイオン交換膜をE.W.の大きいイオン交換膜で挟み込んで一体化したイオン交換膜を用いる（特開平6-251780号公報）、拡散層の周縁部にシール材によって補助ガスケットを形成する（特開平7-220742号公報）などの方法である。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、膜厚の薄いイオン交換膜を用いる場合、上記の特開平5-242897号公報、特開平8-45517号公報および特開平7-65847号公報の構成では膜-電極接合体に

補強を行うため、電極と膜を接合する際の拡散層のエッジによる膜の破損を防止できないという欠点を有していた。さらに特開平5-242897号公報および特開平8-45517号公報の構成では保護膜またはシール部が電極と重なるため、反応ガスが供給される面積が電極面積より小さくなるという欠点を有していた。また図4に示す特開平5-21077号公報および特開平5-174845号公報の構成では、補強膜7を有するイオン交換膜1に電極4を接合するので接合時のイオン交換膜1の破損は防止できる。しかしながら電極触媒層2とイオン交換膜1の間に補強膜7が存在するため電極4とイオン交換膜1の有効面積が減少するという欠点を有していた。また特開平6-251780号公報の構成ではイオン伝導性の必要のない部分に高価なイオン交換膜を接合するという無駄があり、特開平7-220742号公報の構成ではシール材の塗布工程が煩雑である。

【0012】また、無加湿運転のための上記従来の構成では水素が化学反応によって消費され、水素の利用率が低下するという欠点を有していた。

【0013】本発明はこのような従来の課題を解決するものであり、薄膜を用いた場合にもイオン交換膜の破損を防止し、シール性を向上させた固体高分子型燃料電池を提供することを目的とするものである。さらに水素利用率を低下させることなく無加湿で作動する固体高分子型燃料電池を提供するものである。

【0014】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために本発明の固体高分子型燃料電池は、イオン交換膜の厚みが50 $\mu$ m以下のものを用い、ガス拡散電極においては触媒層の面積が拡散層の面積より小さく、かつ触媒層の周縁部が拡散層の周縁部の内側にあり、イオン交換膜は触媒層の形状と一致する窓を開けた額縁状の保護膜を少なくとも一方の面側に有するものとする。

【0015】上記の構成によって膜厚が50 $\mu$ m以下と薄膜のイオン交換膜を用いた場合でも、電極とイオン交換膜との有効面積を減少させることなくイオン交換膜の破損を防ぐことができ、かつ電池の組立時および作動時の膜の破損を防ぎシール性を向上させることができる。

【0016】さらに本発明の固体高分子型燃料電池は、正極に酸化剤ガス、負極に燃料ガスをそれぞれ無加湿で供給するものである。

【0017】上記構成によって膜電極接合体の水の濃度勾配が大きくなり、正極で生成した水の負極側への拡散（逆拡散）が起こりやすくなるため、イオン交換膜の加湿が容易となり、かつイオン交換膜を加湿するための水の絶対量が減少するため、生成水のみで十分にイオン交換膜を加湿できる。このためイオン交換膜に貴金属微粒子と金属酸化物微粒子を含有させることなく無加湿作動が可能となる。

【0018】

【発明の実施の形態】本発明の固体高分子型燃料電池は、イオン交換膜と前記イオン交換膜の両面に設けた触媒層と拡散層から成るガス拡散電極を備えた固体高分子型燃料電池において、触媒層の周縁部は拡散層の周縁部の内側にあり、かつイオン交換膜は厚みが50 $\mu$ m以下であり、触媒層の形状と一致する窓を開けた額縁状の補強膜を少なくとも一方の面側に有する固体高分子型燃料電池である。

【0019】図1に本発明の一実施例の固体高分子型燃料電池の断面構造図を示す。図1に示すように触媒層2の面積が拡散層3の面積より小さく、かつ触媒層2の周縁部が拡散層3の周縁部の内側にあるガス拡散電極4と、触媒層2の形状と一致する窓枠を設けた額縁状の補強膜7を少なくとも一方の面側に有するイオン交換膜1とからなる。5はガasket、7はセパレータである。

【0020】このような構成とすることにより、補強膜7と電極触媒層2とが重ならないため電極4とイオン交換膜1との接触面積を減少させることがなく、かつ電極拡散層3のエッジ部分は補強膜7の存在する部分に位置させることができる。よって膜厚が50 $\mu$ m以下の薄いイオン交換膜を用いた場合でも、膜と電極の接合時、電池の組立時および作動時の膜の破損を防止し、シール性を向上させることが可能となる。

【0021】さらに本発明は、正極に酸化剤ガス、負極に燃料ガスを無加湿で供給する固体高分子型燃料電池である。

【0022】固体高分子型燃料電池において、薄い膜厚のイオン交換膜を用いるほど内部抵抗は低くなり、優れた電池特性を示す。さらに、このような構成とすることによって、イオン交換膜を加湿するための水の絶対量が少量となり、かつ水の濃度勾配が大きくなって生成水の逆拡散が容易となって生成水のみで十分にイオン交換膜を加湿できる。よってこの固体高分子型燃料電池は無加湿作動が可能となる。

【0023】なお図1の本発明の一実施例では、触媒層の形状と保護膜の窓枠が同じものを示したが、窓枠は触媒層の形状とはば一致したものでも良く、触媒層と重ならないものとする。また、組立前には触媒層と保護膜の窓枠に隙間が存在しても、電池の組立時に各部品を締め付けることにより一致することも可能である。

【0024】また図1の本発明の一実施例では、補強膜がイオン交換膜の一方の面側にあるものを示したが、図2に示すように補強膜がイオン交換膜の両側にあるものも同様の効果が得られる。

【0025】

【実施例】以下、本発明の実施例について、図面を参照しながら説明する。

【0026】（実施例1）固体高分子型燃料電池のアルコール溶液と有機溶媒とを混合、攪拌した固体高分子型燃料電池のコロイド状分散液と白金触媒を担持させた炭素粉末触

媒とを混合してペースト状にし、フッ素樹脂で撥水处理を行ったカーボンペーパー上に塗布し、触媒層(50mm×50mm)と拡散層(55mm×55mm)から成るガス拡散電極の正負極を作成した。白金触媒量は正負極とも0.5mg/cm<sup>2</sup>とした。また高分子電解質量は正負極とも1.0mg/cm<sup>2</sup>とし、触媒層と形状が一致した50mm×50mmの窓枠を備えた補強膜(80mm×80mm)付きのイオン交換膜(80mm×80mm)を作成した。前記電極とイオン交換膜とを120~150℃、20~200kgf/cm<sup>2</sup>でホットプレスし、膜電極接合体を作製した。イオン交換膜は米国デュボン社製のNafion112(膜厚50μm)を用いた。補強膜は触媒層と同一の形状の窓枠を設けた厚み50μmのフッ素樹脂の粘着材付きシートとし、イオン交換膜の片面に貼り付けた。この接合体を用いて図1に示した補強膜を備えた固体高分子型燃料電池の単電池Aを作製した。

【0027】(比較例1)50mm×50mmの同じ大きさの触媒層と拡散層から成るガス拡散電極を作成し、補強膜を備えないイオン交換膜(80mm×80mm)を用いた以外は実施例1と同じとし、図3に示した補強膜のない単電池Bを作製した。

【0028】(比較例2)イオン交換膜に米国デュボン社製のNafion115(膜厚130μm)を用いた以外は実施例1と同じとした単電池Cを作製した。

【0029】(比較例3)補強膜の内周が触媒層の周縁部と約5mm重なるように補強膜の窓枠を45mm×4\*

\*5mmに設けた以外は実施例1と同じとし、図4に示した単電池Dを作製した。

【0030】(実施例2)実施例1で用いたイオン交換膜である米国デュボン社製のNafion112(膜厚50μm)に換え、ジャパンゴアテックス(株)製のGORE-SELECT(膜厚20μm、および10μm)を用いた以外は実施例1と同じとした単電池EおよびFを作製した。

【0031】(比較例4)比較例1で用いたイオン交換膜である米国デュボン社製のNafion112(膜厚50μm)に換え、ジャパンゴアテックス(株)製のGORE-SELECT(膜厚20μm、および10μm)を用いた以外は比較例1と同じとした単電池GおよびHを作製した。

【0032】以上本発明の実施例および比較例の単電池A~Hの負極側に水素ガスを、正極側に空気を供給して無加湿作動および加湿作動での放電試験を行った。無加湿作動では水素ガスおよび空気は共に無加湿、加温なしで供給し、単電池の加温も行わなかった。また加湿作動では水素ガスは60℃で空気は40℃に加湿して供給し、作動温度は50℃とした。

【0033】表1に本発明の実施例の単電池A、EおよびFと比較例の単電池B、DおよびHにおけるイオン交換膜の破損数を示す。

【0034】

【表1】

|        | 実 施 例 |      |      | 比 較 例 |      |      |       |
|--------|-------|------|------|-------|------|------|-------|
| 単電池    | A     | E    | F    | B     | D    | G    | H     |
| 破損数/全数 | 0/10  | 0/10 | 0/10 | 2/10  | 0/10 | 6/10 | 10/10 |

【0035】空気および水素を供給し、無負荷の単電池に発熱が見られればイオン交換膜が破損していると判断した。50μmのイオン交換膜を用いた場合、補強膜を用いない単電池Bでは10セル中2セルにイオン交換膜の破損が見られたが、補強膜を用いた単電池AおよびDにはイオン交換膜の破損は見られなかった。また20μmのイオン交換膜を用いた場合では、補強膜を用いない単電池Gでは10セル中6セルにイオン交換膜の破損が見られたが、補強膜を用いた単電池Eにはイオン交換膜の破損は見られなかった。さらに10μmのイオン交換膜を用いた場合では補強膜を用いない単電池Hでは10セルすべてにイオン交換膜の破損が見られたが、補強膜

を用いた単電池Fにはイオン交換膜の破損は見られなかった。これらの結果から、補強膜を用いた場合には、イオン交換膜の膜厚が50μm以下であっても破損は起こらなかった。

【0036】図5に本発明の実施例の単電池A、EおよびFと比較例の単電池Cの無加湿作動時および加湿作動時の電流電圧曲線を示す。また、すべての単電池で加湿作動時と比較して無加湿作動の電池電圧は低下した。しかし、単電池A、EおよびFでの電圧低下が数十mVと小さいのに対し、膜厚が130μmである単電池Cでは電圧差が大きく、特に0.2A/cm<sup>2</sup>より低い電流密度で著しく低下した。

【0037】図6に本発明の実施例の単電池A、EおよびFと比較例の単電池Cの無加湿作動時および加湿作動時の電流値と内部抵抗の関係を示す。また、すべての単電池で加湿作動時と比較して無加湿作動の内部抵抗は増加したが、単電池A、EおよびFと比較して膜厚の大きい単電池Cの内部抵抗は著しく増加した。

【0038】無加湿作動の場合、生成水のみでイオン交換膜を加湿する。膜厚が小さいほどイオン交換膜を加湿するために必要な水分量は少なくよく、同じ水分量であれば膜厚が薄い膜の方がイオン交換膜の含水率は高くなり、抵抗は小さくなる。また膜厚が小さければ水の濃度勾配が大きくなり、正極で生成した水が逆拡散しやすくなりイオン交換膜が加湿されやすくなる。本実施例の単電池Aに用いたイオン交換膜の厚みは50 $\mu$ mと薄い。そのため単電池Aは無加湿作動でもイオン交換膜の含水率が比較的高く内部抵抗が低くなり、加湿作動と遜色のない分極特性を示したといえる。さらに膜厚の薄いイオン交換膜を用いた単電池EおよびFではこれらの効果が大きくなり、無加湿作動が容易となり、単電池Aよりさらに高い特性を示したと考えられる。一方単電池Cはイオン交換膜の膜厚が130 $\mu$ mと厚いため、生成水のみではイオン交換膜の加湿が不十分で内部抵抗が高くなり、特に生成水量の少ない低電流密度域で顕著に現れ、無加湿作動の特性が加湿作動と比較して低下したと考えられる。

【0039】図7に本発明の実施例の単電池Aと比較例の単電池B、Dの無加湿作動での電流-電圧曲線を示す。単電池A、BおよびDの開回路電圧はそれぞれ1015mV、900mV、および1010mVであり、単電池AおよびDは単電池Bより高い値を示した。また単電池AおよびBはほぼ同じ分極特性で、単電池Dより優れた特性を示した。

【0040】単電池AおよびDが単電池Bより高い開回路電圧を示したことから、補強膜によって電極の周辺部からの反応ガスのクロスオーバーが抑制されたといえる。また単電池Dでは補強膜が電極触媒層と重なっているため電極とイオン交換膜の面積が減少する。しかし単電池Aは補強膜が電極触媒層と重ならないために電極面積が減少することなくイオン交換膜が補強されて単電池Dより優れた分極特性を示したといえる。

【0041】なお、本実施例においてイオン交換膜に米国デュポン社製のNafion膜およびジャパンゴアテックス(株)製のGORE-SELECTを用いたが、カチオン伝導性を示すイオン交換膜であればこれに限定されるものではない。

【0042】また補強膜にフッ素樹脂シートを用いたが、耐熱性および耐酸性を有するものであれば同様の効果が得られる。本実施例では粘着材を有するシートを用いたが、粘着材を有しないシートを熱融着等によってイオン交換膜と一体化することによっても同様の効果が得られる。さらに本実施例では厚み50 $\mu$ mの補強膜を用いたが、補強膜の厚みは実施例中の厚みと限らず、イオン交換膜の厚みによって最適化する必要がある。

【0043】さらに本実施例では補強膜の周縁部とイオン交換膜の周縁部とは一致しているが、補強膜の周縁部はガス拡散層の周縁部より外側にあれば同様の効果が得られる。

【0044】

【発明の効果】以上のように本発明によれば、薄膜のイオン交換膜を用いた場合においても電極の反応面積を減少させることなく膜電極接合時、電池組立時および作動時にイオン交換膜の破損を防止でき、優れたシール性を有する固体高分子型燃料電池を実現できるものである。

【0045】また、イオン交換膜中で水素と酸素を反応させることによる水素利用率の減少することなく固体高分子型燃料電池の無加湿作動を行うことが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における固体高分子型燃料電池の構成を示す構造図

【図2】本発明の別の実施例における固体高分子型燃料電池の構成を示す構造図

【図3】従来例における固体高分子型燃料電池の構成を示す構造図

【図4】従来例における固体高分子型燃料電池の構成を示す構造図

【図5】本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の電流-電圧特性を示す図

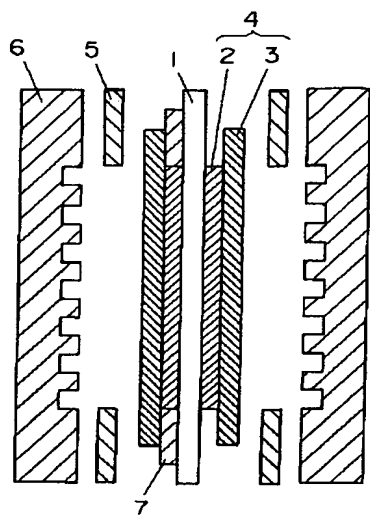
【図6】本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の電流と内部抵抗の関係を示す図

【図7】本発明の実施例および比較例の固体高分子型燃料電池の電流-電圧特性を示す図

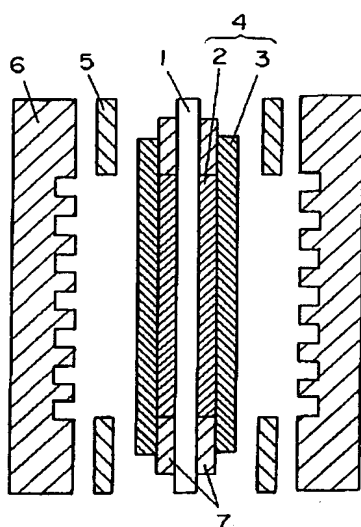
【符号の説明】

- 1 イオン交換膜
- 2 触媒層
- 3 拡散層
- 4 ガス拡散電極
- 5 ガスケット
- 6 セパレータ
- 7 補強膜

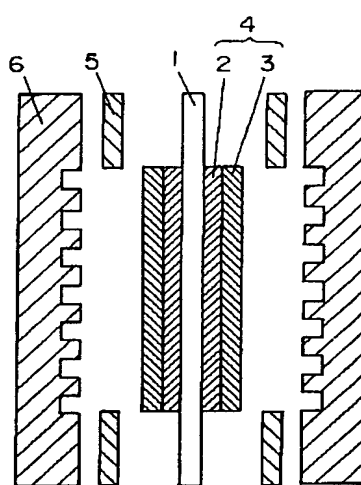
【図1】



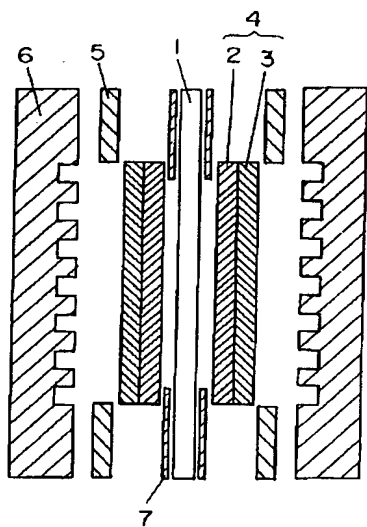
【図2】



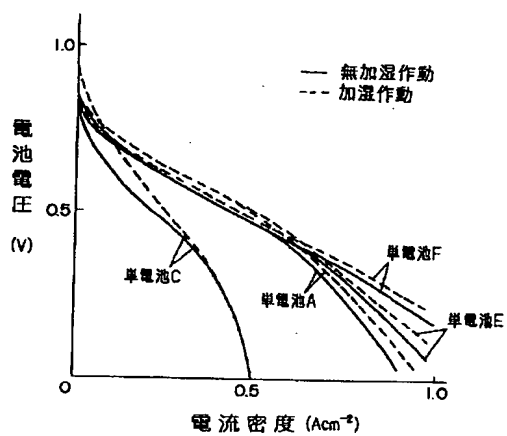
【図3】



【図4】

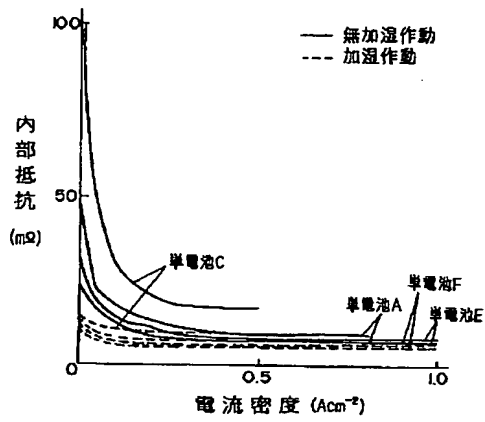


【図5】

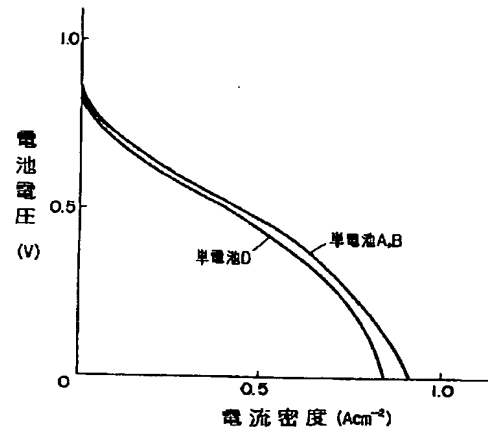




【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 江田 信夫  
 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器  
 産業株式会社内